

# 静电纺丝制备锂离子电池负极材料 多孔碳纳米纤维的研究

马小彪<sup>1</sup>, 陈思浩<sup>2\*</sup>, 高伟<sup>3</sup>

(1. 上海工程技术大学服装学院, 上海 201620; 2. 上海工程技术大学化工学院, 上海 201620;  
3. 苏州宇量电池有限公司, 江苏 苏州 215500)

**摘要:**由聚丙烯腈(PAN)、聚苯乙烯(PS)和*N,N*-二甲基甲酰胺、四氢呋喃组成的前驱体溶液通过静电纺制备聚合物纳米纤维。聚合物纳米纤维在热解碳化过程中由于PS的分解致使纤维内部和表面生成多孔结构。PS的分解能够减小纤维的直径和增加孔隙率,进而增加纤维的比表面积。由PAN/PS(质量比2:1)制备的碳纳米纤维在200 mA/g的电流密度下的放电容量达到416 mAh/g,是由PAN制备的碳纳米纤维放电容量的2倍,循环100次后放电容量为353 mAh/g,具有84%的容量保持率,证明其较好的循环性能。

**关键词:**锂离子电池; 负极材料; 静电纺丝; 多孔碳纳米纤维

中图分类号: TM53

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0131-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.031

## Study on the preparation of lithium ion battery anode material porous carbon nanofibers through electrospinning method

MA Xiao-biao<sup>1</sup>, CHEN Si-hao<sup>2\*</sup>, GAO Wei<sup>3</sup>

(1. Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science,  
Shanghai 201620, China; 3. Suzhou Youlion Battery INC, Suzhou 215500, China)

**Abstract:** Polymer nanofiber has been prepared through electrospinning method in a precursor solution containing polyacrylonitrile (PAN), polystyrene (PS), *N,N*-dimethylformamide and tetrahydrofuran. During pyrolysis carbonization treatment on polymer nanofiber, PS can decompose to form porous structure both in interior and on the surface of nanofibers. Decomposition of PS can also help to decrease the fiber diameter and increase the porosity of carbon nanofibers, furthermore enhancing specific surface area of nanofibers. The carbon nanofibers with PAN/PS ratio being 2:1 exhibit a discharge capacity of 416 mAh/g under a current density of 200 mA/g, which is approximately twice that of the neat PAN-derived carbon nanofibers. And they still exhibit a discharge capacity of 353 mAh/g after 100 cycles, corresponding to 84% capacity retention, and demonstrating the favorable cycle stability.

**Key words:** lithium ion battery; anode materials; electrospinning; porous carbon nanofibers

碳纳米管<sup>[1-2]</sup>、石墨烯<sup>[3-5]</sup>和碳纳米纤维<sup>[6-9]</sup>等各种碳纳米结构的材料在提高锂电池的电化学性能方面应用广泛。在上述碳基纳米材料中,碳纳米纤维拥有连续的、相互连接的网状结构,其作为锂电池负极材料能够定向性地增加电子的传导能力,缩短锂离子的移动距离,从而降低电阻提高倍率性能。静电纺丝方法具有低成本,操作简单等特点而被行业内人士所熟知<sup>[10-11]</sup>。通过静电纺丝制备聚合物纳米纤维并在空气中加热至280℃保温2 h稳定结构,在管式炉中700℃条件下通入高纯氮气进行热解形成碳纳米纤维。通过静电纺丝制备的碳纳米纤维具有良好的特性,如纳米直径的纤维结构、大的比表面积、网状形态以及大量的多孔(微孔和介孔)结

构。大的比表面积能够增加活性物质和电解液的接触面积,从而缩短离子和电子的移动距离,微孔结构能够为锂离子提供大量的嵌锂位<sup>[12-13]</sup>。通过静电纺聚丙烯腈(PAN)/聚苯乙烯(PS)共混液制备聚合物纳米纤维并经碳化处理后得到多孔碳纳米纤维,由于聚苯乙烯不耐高温而被除去,但是在纤维的内部和表面留下多孔结构,调整聚苯乙烯在前驱体溶液中的浓度,考察其对纤维的形态结构和电化学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料的制备

在室温环境条件下,  $m(\text{PAN}) = 2.8 \text{ g}$ , 按照

收稿日期: 2016-11-28

基金项目: 上海工程技术大学研究生科研创新项目(15KY0909)

作者简介: 马小彪(1990-),男,硕士生,研究方向为锂离子电池负极材料,1186715968@qq.com; 陈思浩(1960-),男,硕士,教授,主要从事功能性复合材料的研究,通讯联系人,haosihaosi@163.com。

$m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 1:0, 3:1, 2:1$  分别称量 PS 颗粒和 PAN 粉末, 加入于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 25 mL  $N,N$ -二甲基甲酰胺, 在 70℃ 的水浴锅中加热搅拌 12 h, 混合均匀后加入 4 mL 四氢呋喃进行搅拌。通过单轴静电纺丝法用洁净 10 mL 注射器针筒吸取 10 mL 左右前驱体溶液, 然后在另一端配置 24 G 大小的静电纺丝针进行静电纺丝, 距接收装置 12 cm, 外加电压为 13 kV, 流速控制为 0.8 mL/h。对聚合物纤维膜进行干燥使残留的溶剂挥发完全, 然后将聚合物纤维膜置于石英舟中, 放入真空管式炉中, 以 1℃/min 升温速率加热至 280℃, 在空气中保温 2 h, 随后在高纯氮气的氛围中以 2℃/min 的升温速率加热至 700℃ 进行碳化 2 h。

## 1.2 材料分析与表征

利用 JSM-6700F 型扫描电镜观察纤维的表面结构和形貌, 在进行 SEM 测试之前先用 JEOL JFC-1600 进行喷金处理。在 77 K, 氮气为被吸附气体的条件下对样品的孔径分布、比表面积进行测试。采用 MSAL-XD2 型 X 射线衍射仪来表征材料的晶体结构 (Cu 靶,  $K\alpha$  衍射源, 电流为 40 mA, 管电压为 40 kV, 扫描速率为 4°/min, 衍射角扫描范围为 5~70°)。利用 Renishawinvia 型拉曼光谱对纳米碳纤维的碳骨架特征进行研究, 激发波长为 532 nm, 扫描强度为 5%。

## 1.3 电池组装及电化学性能测试

电化学性能的测试以碳纤维为工作电极, 采用 CR2032 型纽扣电池, 以锂片为对电极, 在充满氩气的手套箱中组装成电池, 隔膜为渗透性聚丙烯膜 (Celgard 2400), 电解液是 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  溶于体积比  $V(\text{EC}):V(\text{DMC}) = 1:1$  的混合液。采用蓝电电池测试系统进行恒流充放电测试, 电压范围为 0.01~3 V, 充放电测试电流大小为 200 mA/g, 循环 15 次, 倍率性能测试首先在 0.1 C 循环 3 次对其结构进行活化, 然后再以 0.1、0.2、0.3、0.5、1、2、4 C 的倍率充放电测试各循环 10 次, 循环性能测试以 200 mA/g 的电流密度进行循环 100 次。

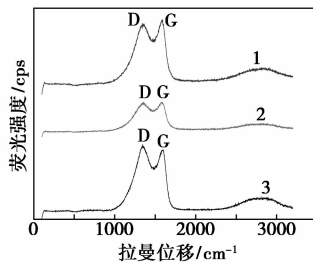
## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征与分析

#### 2.1.1 拉曼光谱 (raman) 及 X 射线衍射 (XRD) 分析

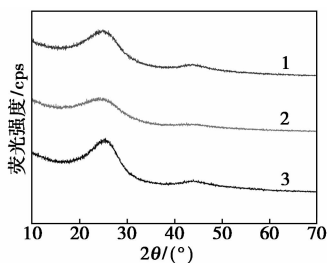
碳纤维的拉曼光谱 (raman) 及 X 射线衍射 (XRD) 图分别如图 1、图 2 所示。在相同 (700℃/2 h) 碳化条件下, 考察 PS 不同添加量对碳纤维

晶体结构的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 1350  $\text{cm}^{-1}$  和 1582  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现 2 个明显的特征峰, 分别称为 D 峰 (又称无序碳结构峰)、G 峰 (又称单晶石墨特征峰)。



1— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 2:1$ ; 2— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 3:1$ ;  
3— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 1:0$

图 1 碳纤维的拉曼光谱图



1— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 2:1$ ; 2— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 3:1$ ;  
3— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 1:0$

图 2 碳纤维的 XRD 图

表 1 碳纤维的结构特性

样品	$d/\text{nm}$	$d_{002}/\text{nm}$	$R$
$m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 1:0$	323	0.362	1.30
$m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 3:1$	502	0.362	1.08
$m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 2:1$	744	0.362	0.87

注:  $d$  为纤维直径;  $d_{002}$  为层间距。

通过无序结构的 D 峰与石墨结构的 G 峰的面积比 ( $R = I_D/I_G$ ) 表征纳米碳纤维的石墨化程度,  $R$  值越小, 说明纳米碳纤维石墨化程度越高, 即碳材料结构有序性越好<sup>[14]</sup>。由表 1 中可以看出, 由单组份 PAN 制备的纳米碳纤维的  $R$  值相对较大, 表明碳纤维有大量的石墨晶格缺陷和无序结构存在, PS 的加入使  $R$  值显著降低, 表明 PS 能够促使无序碳结构转化为石墨化的晶体结构。由图 2 可以看出, 3 组样品均在 25° 和 45° 处出现 2 个宽的特征峰, 分别对应于石墨层的 (002) 晶面和无定形碳 (100) 晶面<sup>[15]</sup>。且 PS 的加入并没发生明显的峰值转移, 而是出现相类似的特征峰。PS 的加入使碳纤维微

晶大小产生稍许的变化。根据布拉格方程得出纳米碳纤维的层间距  $d_{002}$  为 0.362 nm, 而 PS 的加入量对其没有影响。所得到的  $d_{002}$  值大于石墨的层间距  $d_{002}$  (0.335 nm), 表明纳米碳纤维的微观结构是一种无序的碳排列的无定形碳结构<sup>[15]</sup>。 $d_{002}$  随着 PS 加入量的改变基本保持了常数值, 主要是由于 PAN 和 PS 的不相混溶性, 近而阻止纳米碳纤维在高温热解的过程中发生结构重排。

### 2.1.2 静电纺丝碳纳米纤维的形态和微观结构

聚合物纳米纤维和多孔碳纳米纤维的 SEM 图分别如图 3 和图 4 所示。

由图 3 可以看出, 所制备的聚合物纳米纤维呈均匀的圆柱形和随机排列的形态, 并且无明显串珠现象出现, 纤维的直径随着 PS 用量的增加逐渐变大。由图 4 可以看出, 在预氧化过程中, PAN 分子结构发生环化以及交联反应, 在后续的碳化过程中能够增强热稳定性以维持其纤维结构形态<sup>[16]</sup>。然而 PS 不能形成热稳定性的结构, 在碳化过程中随着温度的升高而分解。由多组分 PAN/PS 制备的碳纳米纤维出现粘连的结构, 尤其对于  $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 2:1$  更为明显。PS 的存在是产生粘连的主要原因, 因为在预氧化温度下纤维表面的 PS 发生融化, 熔融状态的 PS 使纤维表层的黏度增加, 相邻的纤维相互粘附交联在一起形成束或连接成片。经过碳化后纤维直径变小, 单组分的 PAN 及 2 组分的 PAN/PS (3:1)、PAN/PS (2:1) 的纳米碳纤维直径分别为 323 ~ 412、482 ~ 550、688 ~ 778 nm。同时, 对于 PAN/PS, PS 的高温分解也致使纤维直径的收缩。由 PAN 制备的碳纳米纤维内部无多孔结构。PS 的

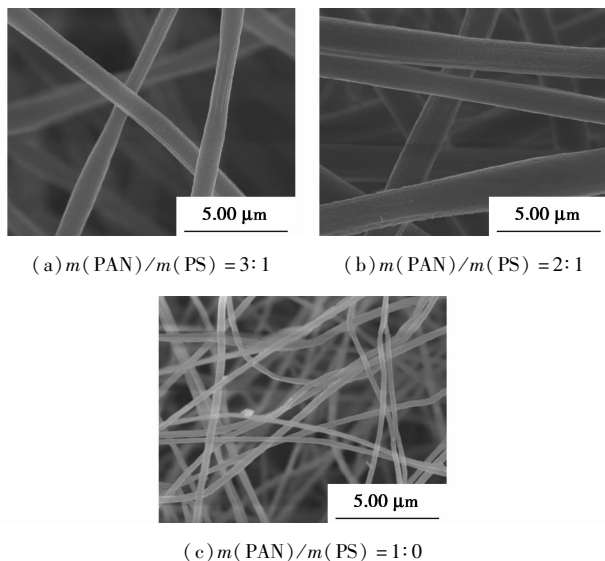


图 3 聚合物纤维的 SEM 图

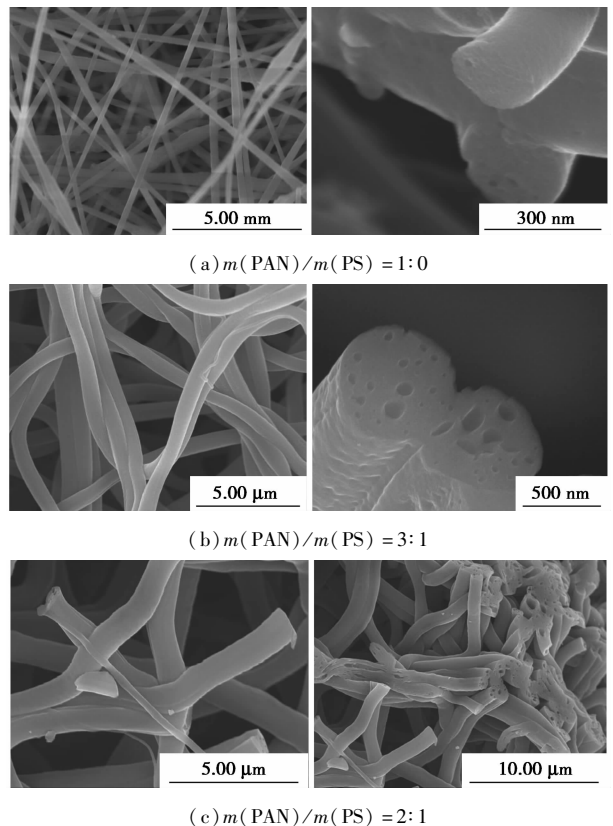


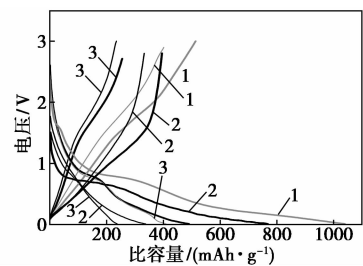
图 4 聚合物纤维在 700°C 碳化后的 SEM

加入使碳纤维形成这种多孔以及中空通道结构, 主要与 PAN 和 PS 产生相分离有关。另外, PAN 的表面张力小于 PS, PAN 形成碳纤维外部壁结构, 而 PS 在内部形成核结构, 在高温热处理过程中, PS 主体发生分解在纤维内部产生多孔的通道结构。

## 2.2 电化学性能分析

### 2.2.1 恒流充放电测试结果讨论与分析

碳纤维作为负极材料组装成半电池, 对其进行恒流充放电测试, 结果如图 5 所示。



1— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 2:1$ ; 2— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 3:1$ ;  
3— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 1:0$

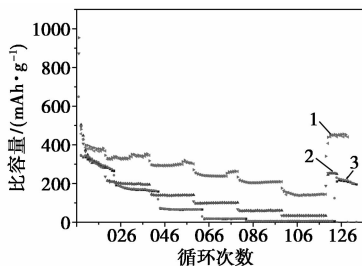
图 5 碳纳米纤维的恒流充放电曲线

3 种不同的碳纳米纤维恒流充放电曲线在 200 mA/g 下进行充放电循环。从图 5 中可以看出, 由 PAN、PAN/PS (3:1)、PAN/PS (2:1) 所制备的纳米碳纤维的放电初始容量分别为 500、800、

1 040 mAh/g, 充电容量分别只有 250、380、500 mAh/g, 不可逆容量的产生主要是由 SEI 膜的形成或者结构缺陷的碳在锂离子嵌入后无法嵌出而消耗另外的锂离子。当循环持续到第 15 次时, 放电过程中 3 组样品电压慢慢下降而未出先明显电压平台, 充放电的容量基本一致, 表明没有容量损失的反应发生。对于由 PAN 所制备的碳纳米纤维在第 15 次充放电循环中的放电容量为 221 mAh/g, 而 PAN/PS(3:1)、PAN/PS(2:1) 放电容量为 363、416 mAh/g。

2.2.2 倍率性能测试分析

碳纤维在不同电流密度(100 mA/g, 0.1、0.2、0.3、1、2、4、0.1 C)下的倍率性能如图 6 所示。



1— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 2:1$ ; 2— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 3:1$ ;  
3— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 1:0$

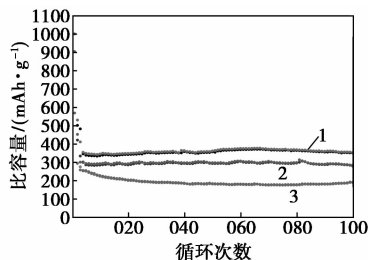
图 6 碳纳米纤维在不同电流密度下的倍率性能

对于每一个电流密度循环 10 次, 每循环 10 次后容量都能保持一个稳定值, 表明碳纤维在每一个电流密度循环具有稳定的结构。不同电流密度下, 碳纤维的容量值随着电流密度的变大比容量在逐渐降低。从图 6 中可以看出, 由 PAN/PS(2:1) 制备的碳纤维的比容量在每一个电流密度循环都要高于由 PAN 所制备的碳纤维的比容量, 并且 PAN/PS(2:1) 的比容量要高于 PAN/PS(3:1) 的比容量。PAN/PS(2:1) 所制备的纳米碳纤维具有较高的比容量主要是由于其存在大量的介孔结构(活性嵌锂位点)和大的比表面积以及碳纤维内部的多孔结构。

2.2.3 循环性能测试分析

碳纤维进行循环性能测试结果如图 7 所示。

在测试过程中先用小电流 100 mA/g 对其进行第 1 次循环, 活化其结构, 形成稳定的 SEI 膜, 然后以 200 mA/g 进行 100 次的充放电循环。碳纳米纤维在第 1 次循环中其放电容量在 600 ~ 1 000 mA/g 之间, 但是在第 2 次循环中其放电容量降低到 300 ~ 500 mA/g 之间, 由 SEI 膜的形成以及电流密度的变大所引起。在第 3 次循环过后, 放电容量基本稳定在一个常数值附近至循环结束, 由 PAN、PAN/PS(3:1)、PAN/PS(2:1) 所制备的碳纳米纤维



1— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 2:1$ ; 2— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 3:1$ ;  
3— $m(\text{PAN})/m(\text{PS}) = 1:0$

图 7 碳纳米纤维的循环性能

的放电容量分别为 192、285、353 mAh/g。研究表明, 加入 PS 所制备的多孔碳纳米纤维能够增加放电容量, 另外网状形态为其提供良好的结构稳定性。

3 结论

由于 PAN 和 PS 的不相容性在静电纺丝过程中产生相分离, 在随后的热处理过程中 PAN 被碳化, PS 受热分解形成多孔的碳纤维。碳纳米纤维进行电化学性能测试表明, 在每一次的电流充放电循环过程中由 PAN/PS(2:1) 制备的碳纳米纤维相对于 PAN 制备的碳纳米纤维具有较高的放电容量。由 PAN/PS(2:1) 制备的碳纳米纤维具有良好的电化学性能, 主要是纤维具有大量的介孔结构和大的比表面积, 其有利于碳纳米纤维和电解液的有效接触, 促进锂离子在材料中的快速移动。

由 PAN/PS(2:1) 制备的纳米碳纤维在 200 mA/g 的电流密度下放电容量为 416 mA/g, 在 200 mA/g 的电流密度下循环 100 次放电容量为 353 mA/g, 具有 84% 的容量保持率, 证明其较好的循环性能。

参考文献

[1] Jana M, Sil A, Ray S. Morphology of carbon nanostructures and their electrochemical performance for lithium ion battery[J]. J Phys Chem Solids, 2014, 75: 60-67.  
[2] Liu X M, Huang Z D, Oh S W, et al. Carbon nanotube(CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review[J]. Compos Sci Technol, 2012, 72: 121-144.  
[3] Yoo E J, Kim J, Hosono E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. Nano Lett, 2008, 8: 2277-2282.  
[4] Sun Y, Wu Q, Shi G. Graphene based new energy materials[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4: 1113-1132.  
[5] Wang G, Shen X, Yao J, et al. Graphene nanosheets forenhanced lithium storage in lithium ion batteries [J]. Carbon, 2009, 47: 2049-2053.

苯并三唑衍生物。磺酸基的引入不仅增加了化合物的水溶性,而且由于生色团的引入使吸光度增加,吸收波长红移。该合成反应条件温和,反应时间短。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

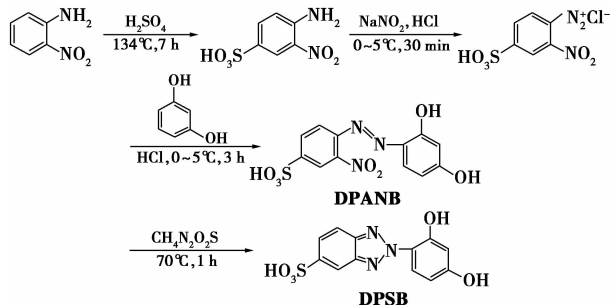
仪器:UV-2802S 型双光束紫外可见分光光度计,美国 Unic 公司生产;Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司生产;Unitynova 400 型核磁共振波谱仪,美国 Varian 公司生产;MALDI-SYNAPT 液质联用仪,美国 Waters 公司生产。

试剂:浓盐酸、亚硝酸钠、尿素、无水乙醇、无水甲醇、氢氧化钠、浓硫酸、氯化钠、低亚硫酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;二氧化硫脲,分析纯,上海迈瑞尔化学有限公司生产;邻硝基苯胺,分析纯,阿拉丁生化科技有限公司生产;氯苯、间苯二酚,分析纯,百灵威科技有限公司生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 合成路线

主要进行了磺化、重氮、偶合和还原四步反应,实验路线如下:



(上接第 134 页)

- [6] Kim C, Yang K S, Kojima M, *et al.* Fabrication of electrospinning-derived carbon nanofiber webs for the anode material of lithium-ion secondary batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 2393 - 2397.
- [7] Ji L, Zhang X. Fabrication of porous carbon nanofibers and their application as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 155705 - 155712.
- [8] Khan W S, Asmatulu R, Rodriguez V, *et al.* Enhancing thermal and ionic conductivities of electrospun PAN and PMMA nanofibers by graphene nanoflake additions for battery-separator applications[J]. *Int J Energy Res*, 2014, 38: 2044-2051.
- [9] Peng Y T, Lo C T. Effect of microstructure and morphology of electrospun ultra-small carbon nanofibers on anode performances for lithium ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1085 - A1093.
- [10] Khan W S, Asmatulu R, Ceylan M, *et al.* Recent progress on conventional and non-conventional electrospinning processes[J]. *Fiber Polym*, 2013, 14: 1235 - 1247.

#### 1.2.2 4-氨基-3-硝基苯磺酸的合成

4-氨基-3-硝基苯磺酸按文献[12]中所述方法合成。先将 6.9 g (0.05 mol) 邻硝基苯胺加入到三口烧瓶中,再加入 150 mL 氯苯并于 30°C 下搅拌,使邻硝基苯胺完全溶解,之后使反应保持在 30°C 并逐滴加入 3 mL 浓硫酸,立即产生白色沉淀,约 30 min 滴加完毕并使其成盐 1.5 h,此时溶液呈淡黄色。安装好分水冷凝装置,加热至 132°C,使其回流一段时间,此时有氯苯与水的共沸物带出,随时向其添加氯苯,保持温度恒定,回流过程约为 6 h,溶液变为黄绿色。待反应液冷却至室温后抽滤,滤饼用丙酮多次洗涤,抽滤,于 40°C 真空干燥箱中干燥得黄绿色固体 9.3 g,产率为 85.3%。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O), δ (ppm): 8.41 (d, 1H), 7.66 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 4.71 (d, 1H)。

#### 1.2.3 4-氨基-3-硝基苯磺酸的重氮化

取 0.03 mol (6.54 g) 4-氨基-3-硝基苯磺酸并置于三口瓶中,加入 45 mL 水,取 8.4 mL 浓盐酸并慢慢滴加,将体系温度降至 0°C。取 1.68 g 亚硝酸钠溶于 3 mL 水中,逐渐滴入到 4-氨基-3-硝基苯磺酸溶液中,控制温度为 0°C,反应 30 min 后,用淀粉碘化钾试纸检验终点。

#### 1.2.4 4-((2,4-二羟基-苯基)偶氮基)-3-硝基苯磺酸 (DPANB) 的合成

在装有电动搅拌器、滴液漏斗的三口烧瓶中加入 0.03 mol (3.3 g) 间苯二酚,加入 45 mL 乙醇和 0.12 mol (10.3 mL) 浓盐酸,0°C 下缓慢滴加上述重氮盐溶液,溶液瞬间变成红色,滴加完毕后反应 3 h,

- [11] Nuraje N, Khan WS, Lei Y, *et al.* Super hydrophobic electrospun nanofibers[J]. *J Mater Chem*, 2013, 1: 1929 - 1946.
- [12] Ji L, Zhang X. Generation of activated carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile-zinc chloride composites for use as anodes in lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 684 - 687.
- [13] Lee B S, Son S B, Park K M, *et al.* Anodic properties of hollow carbon nanofibers for Li-ion battery[J]. *J Power Sources*, 2012, 199: 53 - 60.
- [14] Wang C, Appleby A J, Little F E. Irreversible capacities of graphite anode for lithium-ion batteries[J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 519: 9 - 17.
- [15] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Pimenta M A, *et al.* In: Pelletier M J (ed) *Analytical application of Raman spectroscopy* [C]. Blackwell, London, 1999.
- [16] Rahaman M S A, Ismail A F, Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber[J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 1421 - 1432. ■